

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平10-106585

(43)公開日 平成10年(1998) 4月24日

(51)Int.Cl.<sup>6</sup>

識別記号

F I

H 0 1 M 4/70

H 0 1 M 4/70

Z

10/40

10/40

Z

審査請求 未請求 請求項の数 2 F D (全 5 頁)

(21)出願番号

特願平8-280345

(22)出願日

平成8年(1996) 9月30日

(71)出願人 000001889

三洋電機株式会社

大阪府守口市京阪本通 2丁目 5番 5号

(72)発明者 砂川 拓也

大阪府守口市京阪本通 2丁目 5番 5号 三

洋電機株式会社内

(72)発明者 山崎 幹也

大阪府守口市京阪本通 2丁目 5番 5号 三

洋電機株式会社内

(72)発明者 能間 俊之

大阪府守口市京阪本通 2丁目 5番 5号 三

洋電機株式会社内

(74)代理人 弁理士 松尾 智弘

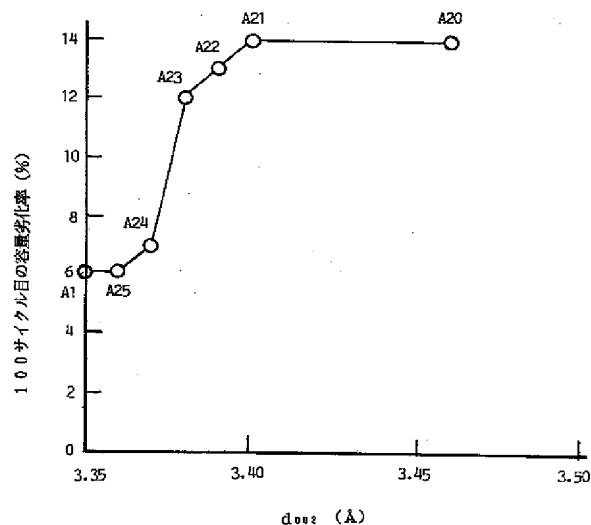
最終頁に続く

(54)【発明の名称】 非水電解質二次電池

(57)【要約】

【構成】本発明電池は、アルミニウム集電体の表面に炭素膜が形成され、この炭素膜の上に活物質層が形成された正極を備える。

【効果】表面に炭素膜が形成されている本発明電池の正極集電体は、不動態化しにくいので、充放電を繰り返しても集電性が低下しにくい。また、炭素膜の形成によりアルミニウム集電体による集電が均一に行われるので、充放電反応が活物質層全体で均一に行われる。このため、本発明電池は充放電サイクル特性に優れる。



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】アルミニウム集電体の表面に炭素膜が形成され、この炭素膜の上に活物質層が形成されて成る正極を備える非水電解質二次電池。

【請求項2】炭素膜を形成する炭素の格子面(002)面の面間隔 $d_{002}$ が3.37Å以下である請求項1記載の非水電解質二次電池。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明が属する技術分野】本発明は、正極集電体としてアルミニウム集電体を使用した非水電解質二次電池に係わり、詳しくはその充放電サイクル特性を改善することを目的とした、アルミニウム集電体の改良に関する。

## 【0002】

【従来の技術及び発明が解決しようとする課題】近年、リチウム二次電池等の非水電解質二次電池が、従前のアルカリ二次電池に比べて、高電圧化乃至高容量化が可能であることから注目されている。アルカリ電解液を使用しない非水電解質二次電池の場合は、電池設計をする際に水の分解電圧を考慮する必要が無いからである。

【0003】ところで、非水電解質二次電池の正極は、一般に、活物質( $\text{LiCoO}_2$ 、 $\text{LiNiO}_2$ 、 $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ など)と導電剤(アセチレンブラック、人造黒鉛など)と結着剤溶液(ポリフッ化ビニリデンのN-メチル-2-ピロリドン溶液など)とを混練して成るスラリーを集電体に塗布し、乾燥して、活物質層を集電体の上に形成することにより作製されている。正極集電体の材料としては、高電位でも有機溶媒(非水電解液)に溶けにくいアルミニウムが好適なものとして知られている。

【0004】しかしながら、上述の正極を使用した従来の非水電解質二次電池には、充放電サイクルの進行に伴う放電容量の低下が著しいという課題がある。

【0005】特開平6-140045号公報には、正極のアルミニウム集電体の表面を粗面化して集電性を高めることにより、充放電サイクルの進行に伴う放電容量の低下が抑制されたことが報告されている。

【0006】しかしながら、正極集電体としてアルミニウム集電体を使用した非水電解質二次電池の充放電サイクルの進行に伴う放電容量の低下は、アルミニウム集電体の表面の不動態化に因るところが大きいので、粗面化による上記の方法では、充放電サイクル特性を大きく改善するには至っていない。

【0007】本発明は、かかる実情に鑑みてなされたものであって、正極のアルミニウム集電体の表面が不動態化しにくいために、充放電サイクルの進行に伴う放電容量の低下が小さい、すなわち充放電サイクル特性に極めて優れた非水電解質二次電池を提供することを目的とする。

## 【0008】

【課題を解決するための手段】上記目的を達成するための本発明に係る非水電解質二次電池(本発明電池)は、アルミニウム集電体の表面に炭素膜が形成され、この炭素膜の上に活物質層が形成されて成る正極を備える。

【0009】炭素膜を形成する炭素としては、充放電サイクル特性を向上させる上で、格子面(002)面の面間隔 $d_{002}$ が3.37Å以下のものが好ましい。炭素膜を形成する炭素の平均粒径は1~5μmが好ましく、また炭素膜の厚みは1~10μmが好ましい。

【0010】炭素膜を形成する方法としては、炭素粉末と結着剤溶液(ポリフッ化ビニリデンのN-メチル-2-ピロリドン溶液など)とを混練して得たスラリーをアルミニウム集電体に塗布した後、乾燥する方法が代表的な方法として挙げられるが、蒸着などの他の方法を用いてもよい。

【0011】本発明は、非水電解質二次電池の正極集電体の改良に関する。本発明は、例えばリチウム二次電池に適用して好適であり、その場合、正極活物質、負極材料及び非水電解液として、次に示す如き従来公知のものを特に制限無く用いることができる。

【0012】正極活物質の具体例としては、一般式： $\text{Li}_x\text{MO}_y$  ( $0 < x \leq 1.3$ ;  $1.8 \leq y \leq 2.2$ ; MはCo、Ni及びMnから選ばれた少なくとも一種の遷移元素)で表されるリチウムと遷移元素との複合酸化物が挙げられる。

【0013】負極材料としては、リチウムイオンを電気化学的に吸蔵及び放出することが可能な物質及び金属リチウムが例示される。リチウムイオンを電気化学的に吸蔵及び放出することが可能な物質の具体例としては、黒鉛、コークス、有機物焼成体等の炭素材料;リチウム-アルミニウム合金、リチウム-鉛合金、リチウム-錫合金等のリチウム合金; $\text{SnO}_2$ 、 $\text{SnO}$ 、 $\text{TiO}_2$ 、 $\text{Nb}_2\text{O}_5$ 等の電位が正極活物質に比べて単なる金属酸化物が挙げられる。

【0014】非水電解液の溶媒の具体例としては、エチレンカーボネート(EC)、ビニレンカーボネート(VC)、プロピレンカーボネート(PC)等の環状炭酸エステルや、これらとジメチルカーボネート(DMC)、ジエチルカーボネート(DEC)、1,2-ジメトキシエタン(DME)、1,2-ジエトキシエタン(DEE)、エトキシメトキシエタン(EME)等の低沸点溶媒との混合溶媒が挙げられる。また、非水電解液の溶質の具体例としては、 $\text{LiPF}_6$ 、 $\text{LiClO}_4$ 、 $\text{LiCF}_3\text{SO}_3$ が挙げられる。非水電解液に代えて固体電解質を用いることも可能である。

【0015】表面に炭素膜を形成してある本発明電池のアルミニウム集電体は不動態化しにくいので、充放電を繰り返しても集電能力が低下しにくい。また、炭素膜の形成によりアルミニウム集電体の集電能力が均一化されるので、充放電反応が活物質層全体で均一に行われる。

すなわち、正極活物質の一部が過充電及び過放電により他に先んじて劣化するということが少ない。このため、本発明電池は充放電サイクル特性に優れる。

#### 【0016】

【実施例】本発明を実施例に基づいてさらに詳細に説明するが、本発明は下記実施例に何ら限定されるものではなく、その要旨を変更しない範囲で適宜変更して実施することが可能なものである。

【0017】〔正極集電体の作製〕炭素粉末95重量部と、N-メチルー2-ピロリドンにポリフッ化ビニリデン5重量部を溶かした溶液とを混練してスラリーを調製し、このスラリーをドクターブレード法により厚さ30 $\mu$ mのアルミニウム箔の片面に塗布し、乾燥し、圧延して、表面に炭素膜を有するアルミニウム集電体を作製した。

【0018】〔正極の作製〕正極活物質粉末90重量部と、導電剤としてのアセチレンブラック6重量部と、結着剤としてのポリフッ化ビニリデン4重量部のN-メチルー2-ピロリドン溶液とを混練してスラリーを調製し、このスラリーをドクターブレード法により上記アルミニウム集電体の炭素膜の上に塗布し、乾燥し、成型圧2トン/cm<sup>2</sup>で直径20mmの円板状に成形した後、100°Cで2時間加熱処理して、正極を作製した。

【0019】〔負極の作製〕金属リチウムの圧延板から直径20mmの円板を打ち抜いて負極を作製した。

【0020】〔非水電解液の調製〕体積比1:1の混合溶媒に、LiClO<sub>4</sub>を1モル/リットル溶かして、非水電解液を調製した。

【0021】〔電池の組立〕上記の正極、負極及び非水電解液を使用して、扁平形のリチウム二次電池（電池寸法：直径24.0mm、厚さ3.0mm）を組み立てた。セパレータには、ポリプロピレン製の微多孔膜を使用し、これに非水電解液を含浸させた。

【0022】正極活物質の種類、炭素の格子面（002）面の面間隔d<sub>002</sub>（Å）、炭素膜の厚み（ $\mu$ m）、炭素の平均粒径（ $\mu$ m）及び混合溶媒の種類を表1及び表2に示す。これらの表中、電池A1～A30は本発明電池である。また、電池B1～B7は比較電池であり、炭素膜を形成せずにアルミニウム箔をそのまま正極集電体として使用した電池である。特に電池B7は、特開平6-140045号公報に開示の従来電池に相当する電池であり、使用したアルミニウム集電体の表面粗度はJIS B0601（1995）規格表示で40Sである。

#### 【0023】

【表1】

電池	正極活物質	炭素の d <sub>002</sub> (Å)	炭素膜の 厚み ( $\mu$ m)	炭素の平 均粒径 ( $\mu$ m)	混合溶 媒	容量劣 化率 (%)
A1	LiCoO <sub>2</sub>	3.35	5	4	EC+DMC	6
A2	LiNiO <sub>2</sub>	3.35	5	4	EC+DMC	10
A3	LiMnO <sub>2</sub>	3.35	5	4	EC+DMC	11
A4	LiCo <sub>0.5</sub> Ni <sub>0.5</sub> O <sub>2</sub>	3.35	5	4	EC+DMC	9
A5	LiCo <sub>0.5</sub> Mn <sub>0.5</sub> O <sub>2</sub>	3.35	5	4	EC+DMC	10
A6	LiNi <sub>0.5</sub> Mn <sub>0.5</sub> O <sub>2</sub>	3.35	5	4	EC+DMC	11
A7	LiCoO <sub>2</sub>	3.35	1	1	EC+DMC	2
A8	LiCoO <sub>2</sub>	3.35	3	1	EC+DMC	3
A9	LiCoO <sub>2</sub>	3.35	5	1	EC+DMC	6
A10	LiCoO <sub>2</sub>	3.35	8	1	EC+DMC	6
A11	LiCoO <sub>2</sub>	3.35	10	1	EC+DMC	9
A12	LiCoO <sub>2</sub>	3.35	11	1	EC+DMC	12
A13	LiCoO <sub>2</sub>	3.35	12	1	EC+DMC	13
A14	LiCoO <sub>2</sub>	3.35	13	1	EC+DMC	13
A15	LiCoO <sub>2</sub>	3.35	14	1	EC+DMC	13
A16	LiCoO <sub>2</sub>	3.35	5	1	EC+DMC	7
A17	LiCoO <sub>2</sub>	3.35	5	2	EC+DMC	7
A18	LiCoO <sub>2</sub>	3.35	5	3	EC+DMC	7
A19	LiCoO <sub>2</sub>	3.35	5	5	EC+DMC	9

【0024】

【表2】

電池	正極活物質	炭素の $d_{002}$ (Å)	炭素膜の 厚み ( $\mu\text{m}$ )	炭素の平 均粒径 ( $\mu\text{m}$ )	混合溶 媒	容量劣 化率 (%)
A20	$\text{LiCoO}_2$	3.46	5	4	EC+DMC	14
A21	$\text{LiCoO}_2$	3.40	5	4	EC+DMC	14
A22	$\text{LiCoO}_2$	3.39	5	4	EC+DMC	13
A23	$\text{LiCoO}_2$	3.38	5	4	EC+DMC	12
A24	$\text{LiCoO}_2$	3.37	5	4	EC+DMC	7
A25	$\text{LiCoO}_2$	3.36	5	4	EC+DMC	6
A26	$\text{LiCoO}_2$	3.35	5	4	PC+DME	8
A27	$\text{LiCoO}_2$	3.35	5	4	EC+DME	8
A28	$\text{LiCoO}_2$	3.35	5	4	PC+DMC	7
A29	$\text{LiCoO}_2$	3.35	5	4	PC+DEC	8
A30	$\text{LiCoO}_2$	3.35	5	4	EC+DEC	5
B1	$\text{LiCoO}_2$	—	—	—	EC+DMC	18
B2	$\text{LiNiO}_2$	—	—	—	EC+DMC	20
B3	$\text{LiMnO}_2$	—	—	—	EC+DMC	22
B4	$\text{LiCo}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_2$	—	—	—	EC+DMC	17
B5	$\text{LiCo}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_2$	—	—	—	EC+DMC	20
B6	$\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_2$	—	—	—	EC+DMC	21
B7	$\text{LiNiO}_2$	—	—	—	EC+DMC	18

【0025】〔充放電サイクル試験〕各電池について、1mAで4.3Vまで充電した後、3mAで2.0Vまで放電する工程を1サイクルとする充放電サイクル試験を行い、下式で表される1サイクル目の放電容量(mAh)に対する100サイクル目の放電容量(mAh)の容量劣化率(%)を求めた。結果を先の表1及び表2に示す。図1は、本発明電池A20～A25、A1の結果を基に、炭素膜を形成する炭素の格子面(002)面の面間隔 $d_{002}$ と100サイクル目の容量劣化率の関係を、縦軸に容量劣化率(%)を、また横軸に面間隔 $d_{002}$ を、それぞれとして示したグラフである。

【0026】容量劣化率(%) =  $\{ (1 \text{ サイクル目の放電容量} - 100 \text{ サイクル目の放電容量}) / 1 \text{ サイクル目の放電容量} \} \times 100$

【0027】表1及び表2に示すように、本発明電池A1～A30は比較電池B1～B7に比べて、総じて容量劣化率が低い。特に、電池A1～A6と電池B1～B6の比較から、アルミニウム集電体の表面に炭素膜を形成することにより、容量劣化率が大きく低減することが分

かる。

【0028】本発明電池A7～A11と本発明電池A12～A15の比較から、炭素膜の厚みは一般に1～10 $\mu\text{m}$ が好ましいことが分かる。また、本発明電池A20～A23と電池A24、A25、A1の比較から、炭素膜を形成する炭素としては格子面(002)面の面間隔 $d_{002}$ が3.37Å以下のものが好ましいことが分かる(図1参照)。

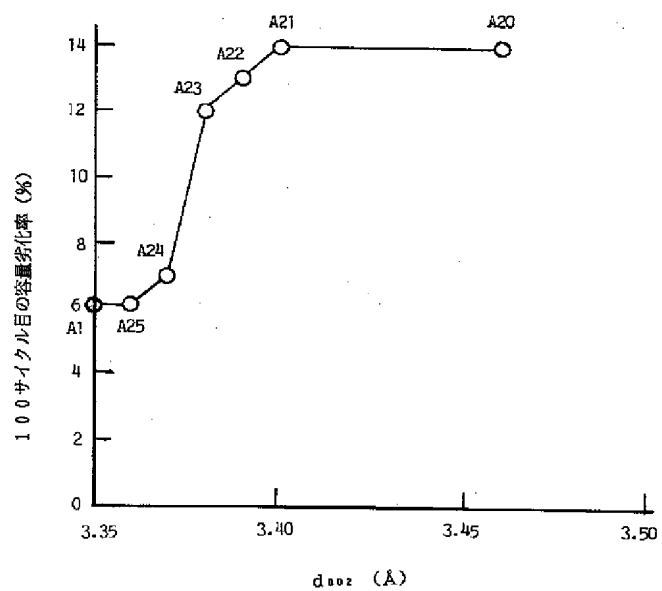
【0029】

【発明の効果】表面に炭素膜が形成されている本発明電池の正極集電体は、不動態化しにくいので、充放電を繰り返しても集電性が低下しにくい。また、炭素膜の形成によりアルミニウム集電体による集電が均一に行われるので、充放電反応が活物質層全体で均一に行われる。このため、本発明電池は充放電サイクル特性に優れる。

【図面の簡単な説明】

【図1】炭素膜を形成する炭素の格子面(002)面の面間隔 $d_{002}$ と容量劣化率の関係を示すグラフである。

【図1】



フロントページの続き

(72)発明者 西尾 晃治  
大阪府守口市京阪本通2丁目5番5号 三  
洋電機株式会社内